

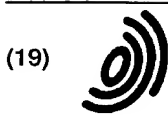
Process for the water vapor reforming of a hydrocarbon or a hydrocarbon derivative, reforming system operable thereby, and fuel cell operating process

Patent Number: ☐ [US6268075](#)
Publication date: 2001-07-31
Inventor(s): AUTENRIETH RAINER (DE); BONEBERG STEFAN (DE); HEIL DIETMAR (DE); WIELAND STEFFEN (DE); POSCHMANN THOMAS (DE)
Applicant(s):: XCELLSIS GMBH (US)
Requested Patent: ☐ [EP0924163](#), [A3](#)
Application Number: US19980212289 19981216
Priority Number (s): DE19971055815 19971216
IPC Classification: C01B3/02 ; C01B3/26 ; F28D1/06 ; H01M8/04 ; H01M8/18
EC Classification: [C01B3/32B](#), [C01B3/38B](#), [C01B3/50B](#), [H01M8/06B2](#), [H01M8/06B2C](#)
Equivalents: ☐ [DE19755815](#)

Abstract

The invention relates to a process for operating a system for the water vapor reforming of a hydrocarbon, having an evaporator, a reforming reactor, a membrane module connected behind, and a catalytic burner device. According to the invention, a first part of the catalytic burner device is in thermal contact with the reforming reactor, and a second part of the burner device is in thermal contact with the evaporator. According to the process, a heating operation is carried out during the cold start of the system, in which, in a first operating phase, at least the evaporator and the reforming reactor are heated by the catalytic burner device, and in a second operating phase, a hydrocarbon/water vapor mixture is prepared in the evaporator at a water/hydrocarbon ratio which is higher than in the normal operation and is fed to the reactor, the substance mixture emerging from the reactor being fed by way of the membrane module to the catalytic burner device

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office eur péen des brevets



(11)

EP 0 924 163 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(51) Int. Cl.⁶: C01B 3/38, C01B 3/32,
C01B 3/50, H01M 8/06

(21) Anmeldenummer: 98121342.4

(22) Anmeldetag: 10.11.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.12.1997 DE 19755815

(71) Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH
73230 Kirchheim/Teck-Nabern (DE)

(72) Erfinder:
• Autenrieth, Rainer
89155 Erbach (DE)

• Boneberg, Stefan
89134 Blaustein (DE)
• Heil, Dietmar
88477 Hörenhausen (DE)
• Poschmann, Thomas
89073 Ulm (DE)
• Wieland, Steffen
70180 Stuttgart (DE)

(74) Vertreter:
Kocher, Klaus-Peter Dipl.-Phys et al
Daimler-Benz Aktiengesellschaft
Intellectual Property Management
FTP-C 106
70546 Stuttgart (DE)

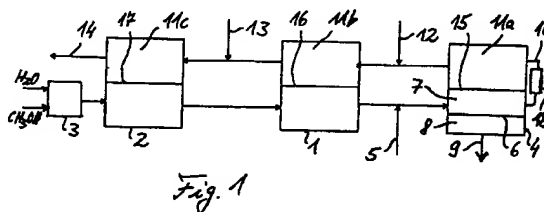
(54) Verfahren zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffderivats, damit betreibbare Reformierungsanlage und Brennstoffzellen-Betriebsverfahren

(57) Verfahren zum Betrieb einer Wasserdampfpreformierungsanlage und damit betreibbare Reformierungsanlage.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Verdampfer, einem Reformierungsreaktor, einem nachgeschalteten Membranmodul und einer katalytischen Brenneinrichtung.

Bei einer erfindungsgemäßen Anlage steht ein erster Teil der katalytischen Brenneinrichtung mit dem Reformierungsreaktor und ein zweiter Teil derselben mit dem Verdampfer in Wärmekontakt. Verfahrensgemäß wird beim Kaltstart der Anlage ein Aufheizvorgang durchgeführt, bei dem in einer ersten Betriebsphase wenigstens der Verdampfer und der Reformierungsreaktor durch die katalytische Brenneinrichtung aufgeheizt werden und in einer zweiten Betriebsphase im Verdampfer ein Kohlenwasserstoff/Wasserdampf-Gemisch mit gegenüber dem Normalbetrieb erhöhtem Wasser/Kohlenwasserstoff-Verhältnis bereitet und dem Reaktor zugeführt wird, wobei das aus dem Reaktor austretende Stoffgemisch über das Membranmodul der katalytischen Brenneinrichtung zugeführt wird.

Verwendung zum Beispiel zur Wasserdampfpreformierung von Methanol zwecks Gewinnung von Wasserstoff für ein brennstoffzellenbetriebenes Kraftfahrzeug.



EP 0 924 163 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, auf eine nach diesem Verfahren betreibbare Reformierungsanlage nach dem Oberbegriff des Anspruchs 7, insbesondere auf ein Verfahren zum Betrieb einer mobilen Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Bereitstellung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs und eine dergestalt betreibbare Anlage, sowie auf ein Betriebsverfahren eines Brennstoffzellensystems. Unter dem Begriff Kohlenwasserstoff sollen dabei vorliegend neben eigentlichen Kohlenwasserstoffen der Einfachheit halber auch im weiteren Sinne Derivate derselben verstanden werden, wie Methanol.

[0002] In der Offenlegungsschrift JP 4-338101 (A) ist ein Verfahren zum Starten eines von einem Reformierungsreaktor mit Wasserstoff gespeisten Brennstoffzellensystems offenbart. Dabei ist ein Wasserstoffspeicher vorgesehen, dem das Anodenabgas der Brennstoffzellen zugeführt wird. Zum Starten wird Wasserstoff aus diesem Wasserstoffspeicher einem mit dem Reformierungsreaktionsraum in Wärmekontakt stehenden katalytischen Brenner zugeführt und dort verbrannt.

[0003] Bei einer in der Offenlegungsschrift JP 8-231202 (A) beschriebenen Wasserstofferzeugungsanlage wird der Wasserstoff durch exotherme partielle Oxidation von Methanol gewonnen. Mit der dadurch erzeugten Wärme wird eine wärmeleitfähige Zufuhrleitung beheizt, um das zugeführte Methanol bis zum Erreichen des Reaktionsraums zu verdampfen.

[0004] Bei einem in der Patentschrift US 5.248.566 beschriebenen Brennstoffzellensystem, dessen Brennstoffzellen anodenseitig von Wasserstoff gespeist werden, der von einem partiell oxidierenden Reformierungsreaktor erzeugt wird, wird das Anodenabgas der Brennstoffzellen in einem Nachbrenner unter Luftzufuhr verbrannt. Die dadurch erzeugte Wärme wird zur Heizung des Innenraums eines Kraftfahrzeuges verwendet, das mit dem Brennstoffzellensystem ausgerüstet ist.

[0005] Das Membranmodul dient mit seiner selektiv wasserstoffdurchlässigen Membran dazu, den bei warmgelaufener Anlage durch die Reformierungsreaktion erzeugten Wasserstoff von den übrigen Bestandteilen des gebildeten Reformatgases abzutrennen. Dies stellt neben alternativen Vorgehensweisen, wie CO-Umsetzung zu Kohlendioxid über eine CO-Oxidation oder die sogenannte CO-Shiftreaktion, eine Methode dar, ein im wesentlichen aus Wasserstoff bestehendes Produktgas zu erhalten, in welchem die CO-Konzentration einen bestimmten, geringen Schwellwert nicht überschreitet. Dies ist zum Beispiel beim Einsatz des Produktgases als Anodengas eines Brennstoffzellensystems von Bedeutung, da dort das Kohlenmonoxid als

Katalysatorgift wirkt. Das Membranmodul kann als separate Einheit dem Reformierungsreaktor nachgeschaltet oder in den Reformierungsreaktor integriert sein. Anlagen der letztgenannten Art sind in der Patentschrift DE 44 23 587 C2 beschrieben.

[0006] Bekanntermaßen verläuft die Wasserdampfreformierungsreaktion zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffderivats, wie Methanol, endotherm und erfolgt bei einer gegenüber der Raumtemperatur erhöhten Reaktionstemperatur. Bei einem Kaltstart der Anlage kann daher mit der Wasserdampfreformierungsreaktion nicht sofort Wasserstoff bereitgestellt werden, vielmehr müssen zunächst die Anlagenteile auf eine entsprechende Betriebstemperatur gebracht werden. Gerade im Anwendungsfall von Kraftfahrzeugen besteht jedoch der Wunsch, nach Auslösen eines Startvorgangs des Fahrzeuges und damit auch der Reformierungsanlage möglichst unverzüglich Antriebsleistung durch die Brennstoffzellen zur Verfügung zu haben, was wiederum erfordert, daß die Reformierungsanlage schnellstmöglich und mit möglichst geringem Aufwand Wasserstoff bereitzustellen vermag. Hierzu wurden bereits verschiedentlich spezielle Maßnahmen für den Kaltstart von Reformierungsanlagen vorgeschlagen.

[0007] So ist es aus den Patentschriften FR 1.417.757 und FR 1.417.758, die in der oben genannten DE 44 23 587 C2 zitiert sind, bekannt, bei einem Kaltstart einer Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol zunächst ein Gemisch aus Methanol und Oxidationsmittel in den Reformierungsreaktor einzuleiten, um dort eine entsprechende Verbrennungsreaktion durchzuführen und damit den Reaktor aufzuheizen. Danach wird die Zufuhr des Oxidationsmittels beendet und stattdessen das zu reformierende Methanol/Wasserdampf-Gemisch zugeführt und die Wasserdampfreformierungsreaktion gestartet. Bei der Anlage der FR 1.417.757 steht mit dem Reformierungsreaktionsraum ein Heizraum in Wärmekontakt, in welchem das nicht durch eine Abtrennmembran diffundierte Restgas aus dem Reaktionsraum nichtkatalytisch mit Sauerstoff verbrannt wird.

[0008] Spezielle Kaltstartmaßnahmen wurden auch für Anlagen zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs ohne Verwendung einer Wasserstoffabtrennstufe vorgeschlagen. So beschreiben die Patentschriften US 4.820.594 und US 5.110.559 Anlagen zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs, bei denen im Reformierungsreaktor ein Brenner integriert ist, der mit dem Reaktionsraum des Reaktors über eine wärmeleitfähige Trennwand in Wärmekontakt steht. Beim Kaltstart wird in diesem Brenner ein brennbares Gemisch bei offener Flamme verbrannt, das im Fall der US 5.110.559 aus dem Reformierungsreaktor selbst stammt, wobei dem Reaktionsraum schon beim Kaltstart der zu reformierende, brennbare Kohlenwasserstoff zugeführt wird. Die heißen Verbrennungsabgase des in den Reaktor integrierten Brenners werden in einen nachgeschalteten CO-Shiftkonverter

weitergeleitet, um diesen damit aufzuheizen und auf diese Weise die Anlage schneller auf Betriebstemperatur zu bringen.

[0009] Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Anlage zur Wasserdampfreformierung sowie eines Brennstoffzellen-Betriebsverfahrens der eingangs genannten Art zugrunde, bei denen die Anlagenkomponenten bei einem Kaltstart möglichst rasch ihre Betriebstemperatur erreichen, so daß entsprechend schnell Wasserstoff bereitgestellt und ggf. in Brennstoffzellen genutzt werden kann.

[0010] Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Wasserdampfreformierungsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1, eines Brennstoffzellen-Betriebsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 6 sowie einer Reformierungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 7.

[0011] Durch das Verfahren nach Anspruch 1 kann die Reformierungsanlage bei einem Kaltstart ohne großen Aufwand vergleichsweise rasch auf ihren normalen, warmgelaufenen Betriebszustand gebracht werden, wobei sie schon beim Start mit einem für das nachgeschaltete Membranmodul zur Unterstützung der Wasserstoffdiffusion günstigen erhöhten Betriebsdruck von typischerweise ca. 10 bar und mehr betrieben werden kann. Dazu wird in einer ersten Betriebsphase die katalytische Brenneinrichtung mittels katalytischer Verbrennung des zugeführten Kohlenwasserstoffs, der ansonsten zur Reformierung bevorratet ist, und/oder von zwischengespeichertem, in einem vorangegangenen Betriebszyklus erzeugtem Wasserstoff auf eine oberhalb der Wassersiedetemperatur liegende Temperatur erhitzt. Mit der katalytischen Brenneinrichtung stehen bei der betriebenen Anlage, wie z.B. der durch Anspruch 7 charakterisierten Anlage, mindestens der Verdampfer und der Reformierungsreaktor über eine jeweilige wärmeleitende Trennwand in Wärmekontakt, so daß diese entsprechend rasch aufgeheizt werden.

[0012] In einer zweiten Betriebsphase, die sich an die typischerweise nur wenige Sekunden andauernde erste Betriebsphase anschließt, wird dann bereits Wasser und Kohlenwasserstoff in einem relativ hohen Wasser/Kohlenwasserstoff-Verhältnis in den Verdampfer dosiert. Das gebildete, wasserreiche Kohlenwasserstoff/Wasserdampf-Gemisch gelangt in den Reformierungsreaktor, wo bereits in begrenztem Umfang eine Reformierung des Kohlenwasserstoffs ablaufen kann. Das aus dem Reaktor austretende, bereits wasserstoffreiche Stoffgemisch, das ggf. restlichen Kohlenwasserstoff und Wasser enthalten kann, wird in noch heißem Zustand in das nachgeschaltete Membranmodul geleitet und heizt dort die Membran auf. Mit fortschreitender Erwärmung der Membran erhöht sich deren Wasserstoffdiffusionsvermögen. Der ggf. nicht hindurchdiffundierte Wasserstoff und die übrigen Bestandteile des Stoffgemischs werden dann vom Membranmodul in die katalytische Brenneinrichtung weitergeleitet, wo das

Stoffgemisch an der dortigen katalytischen Verbrennung teilnimmt.

[0013] Bei einem nach Anspruch 2 weitergebildeten Verfahren wird in einer an die zweite anschließenden dritten Betriebsphase die Kohlenwasserstoff- bzw. Wasserstoff-Zufuhr zur katalytischen Brenneinrichtung verringert, da zu diesem Zeitpunkt die von dieser beheizbaren Anlagenkomponenten schon weitgehend aufgeheizt sind.

[0014] Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Verfahren wird in einer an die dritte anschließenden vierten Betriebsphase die Konzentration des zur Reformierung in den Reformierungsreaktor eingeleiteten Kohlenwasserstoffs mit steigender Temperatur des Membranmoduls, d.h. speziell der dortigen Membran, sukzessive erhöht, da die Membran nun zunehmend in der Lage ist, den durch die Reformierungsreaktion gebildeten Wasserstoff abzutrennen.

[0015] Bei einem nach Anspruch 4 weitergebildeten Verfahren wird der Gasdruck im Membranmodul und damit auch derjenige im vorgeschalteten Reformierungsreaktor während des Aufheizvorgangs in Abhängigkeit vom Taupunkt des durch das Membranmodul hindurchgeführten, aufheizenden Stoffgemischs sukzessive bis zum Normalbetriebsdruck erhöht.

[0016] Bei einem nach Anspruch 5 weitergebildeten Verfahren wird das aus dem Reformierungsreaktor austretende Stoffgemisch nach Passieren des Membranmoduls wenigstens während der zweiten Betriebsphase vor Eintritt in die katalytische Brenneinrichtung derart gekühlt, daß eventuell enthaltenes Wasser auskondensiert, so daß ein zu hoher Wasseranteil in der katalytischen Brenneinrichtung vermieden wird. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere zum Betrieb einer gemäß Anspruch 7 weitergebildeten Reformierungsanlage, wozu diese mit einem geeigneten Kühler ausgerüstet ist.

[0017] Bei dem Brennstoffzellen-Betriebsverfahren nach Anspruch 6 wird das Verbrennungsabgas der katalytischen Brenneinrichtung einer erfindungsgemäß betriebenen Wasserdampfreformierungsanlage zum Aufheizen eines Kühlkreislaufs eines Brennstoffzellensystems genutzt, das mit dem von der Reformierungsanlage erzeugten Wasserstoff gespeist wird.

[0018] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein Blockdiagramm einer Wasserdampfreformierungsanlage und

Fig. 2 ein Flußdiagramm eines für die Anlage von Fig. 1 geeigneten Betriebsverfahrens.

[0019] Die in Fig. 1 dargestellte Anlage eignet sich zum Beispiel zur Wasserdampfreformierung von Methanol im mobilen Einsatz in einem Brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug, um den für die Brennstoffzellen

benötigten Wasserstoff bereitzustellen. Die Anlage beinhaltet einen Reformierungsreaktor 1, der ein zur Katalysierung der Wasserdampfreformierungsreaktion geeignetes Katalysatormaterial enthält, z.B. ein Cu/ZnO-Material. Dem Reformier 1 ist ein Verdampfer 2 vorgeschaltet, in den mittels einer entsprechenden Dosiereinrichtung 3 Wasser und Methanol aus entsprechenden, im Fahrzeug mitgeführten, nicht gezeigten Vorratstanks eingespeist werden können. An den Reformierungsreaktor 1 schließt sich ein Membranmodul 4 an, wobei eine Zwischeneinspeisungsleitung 5 vorgesehen ist, über die bei Bedarf Wasser und/oder Luft zu dem aus dem Reaktor 1 austretenden Stoffgemisch vor Eintritt in das Membranmodul 4 zudosiert werden können.

[0020] Das Membranmodul 4 beinhaltet eine selektiv für Wasserstoff durchlässige Membran 6, die den Modulraum in einen Gasdurchtrittsraum 7 und einen Wasserstoffabzugsraum 8 unterteilt. Das eintrittsseitige Stoffgemisch wird über einen entsprechenden Einlaß in den Gasdurchtrittsraum 7 eingeleitet. Soweit es Wasserstoff enthält und der Betriebszustand des Membranmoduls 4 dies zuläßt, diffundiert der Wasserstoff wenigstens teilweise durch die Membran 6 hindurch in den Wasserstoffabzugsraum 8, wo er über eine Abzugsleitung 9 entnommen und beispielsweise dem Anodenteil eines Brennstoffzellensystems zugeführt werden kann. Im übrigen verläßt das Stoffgemisch den Gasdurchtrittsraum 7 über einen entsprechenden Auslaß und gelangt in eine daran angeschlossene Brenneranschlußleitung 10. In der Brenneranschlußleitung 10 befindet sich ein Kühler 18, mit dem Wasser aus dem durchgeführten Stoffgemisch auskondensiert werden kann. Optional ist in der Brenneranschlußleitung 10 außerdem ein Druckhalteventil vorgesehen.

[0021] Vom Kühler 18 führt die Brenneranschlußleitung 10 in den ersten Teil 11a einer dreiteiligen katalytischen Brenneinrichtung 11a, 11b, 11c. Die drei Brennernteile 11a, 11b, 11c sind seriell hintereinandergeschaltet, wobei zwischen dem ersten und dem zweiten Teil 11a, 11b eine erste Brennstoffspeisungsleitung 12 und zwischen dem zweiten und dritten Teil 11b, 11c eine zweite Brennstoffspeisungsleitung 13 vorgesehen sind. Aus dem dritten Brennernteil 11c wird das Verbrennungsabgas über eine Abgasleitung 14 abgeführt. Der erste Brennernteil 11a steht über eine erste wärmeleitende Trennwand 15 mit dem Membranmodul 4 in Wärmekontakt. Der zweite Brennernteil 11b steht über eine zweite wärmeleitende Trennwand 16 mit dem Reformierungsreaktor 1 in Wärmekontakt, und der dritte Brennernteil 11c steht über eine dritte wärmeleitende Trennwand 17 mit dem Verdampfer 2 in Wärmekontakt.

[0022] Die solchermaßen aufgebaute Anlage kann durch ein entsprechendes Betriebsverfahren bei einem Kaltstart sehr rasch auf ihren Normalbetrieb hochgefahren werden, in welchem die Anlagenkomponenten ihren jeweiligen normalen Betriebszustand, insbesondere die zur Wasserdampfreformierung erforderliche erhöhte

Temperatur und den zur im wesentlichen vollständigen Wasserstoffdiffusion durch die Membran 6 hindurch zusätzlich benötigten, erhöhten Betriebsdruck, erreicht haben. Ein vorteilhaftes, hierzu geeignetes Verfahren wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Fig. 2 erläutert, in welcher wesentliche Schritte dieses Verfahrens veranschaulicht sind.

[0023] Nach Auslösen eines Kaltstartes 20 des Kraftfahrzeuges und damit auch der Reformierungsanlage wird in einer ersten Betriebsphase 21 Wasserstoff, der in einem vorangegangenen Betriebszyklus erzeugt und zwischengespeichert wurde, und/oder Methanol zusammen mit einem sauerstoffhaltigen Gas, z.B. Luft, in die katalytische Brenneinrichtung 11a, 11b, 11c eingeleitet und dort katalytisch flammenlos verbrannt. Speziell wird dabei das brennbare Gemisch dem mit dem Reformierungsreaktor 1 in Wärmekontakt stehenden Brennernteil 11b über die vorgeschaltete erste Brennstoffspeisungsleitung 12 und dem mit dem Verdampfer 2 in Wärmekontakt stehenden Brennernteil 11c über die diesem vorgeschaltete zweite Brennstoffspeisungsleitung 13 zugeführt. Der katalytische Verbrennungsvorgang wird so eingestellt, daß sich diese beiden Brennernteile 11b, 11c auf eine über dem Siedepunkt von Wasser liegende Temperatur erhitzen. Dementsprechend werden der Reformierungsreaktor 1 und der Verdampfer 2 auf etwa dieses Temperaturniveau aufgeheizt.

[0024] Sobald der Reformierungsreaktor 1 und der Verdampfer 2 das entsprechende Temperaturniveau erreicht haben, was typischerweise bereits nach wenigen Sekunden Dauer der ersten Betriebsphase der Fall ist, wird in einer anschließenden zweiten Betriebsphase 22 Wasser und Methanol über die Dosiereinrichtung 3 in den Verdampfer 2 dosiert. Dabei wird zu diesem Zeitpunkt ein gegenüber dem späteren Normalbetrieb erhöhtes Wasser/Methanol-Verhältnis gewählt. Das zudosierte Gemisch wird im Verdampfer 2 verdampft und vorzugsweise überhitzt und dann in den Reformierungsreaktor 1 eingeleitet, wo bereits ein gewisser Methanolreformierungsumsatz stattfindet. Der relativ hohe Wasseranteil begünstigt dabei die Vermeidung unerwünscht hoher CO-Konzentrationen.

[0025] Das im Reformierungsreaktor 1 gebildete Stoffgemisch gelangt in das Membranmodul 4, speziell in dessen Gasdurchtrittsraum 7, wo je nach momentanem Betriebsdruck und Betriebstemperatur ggf. bereits Wasserstoff, der im zugeführten Stoffgemisch enthalten ist, abgetrennt und über die Wasserstoffabzugsleitung 9 abgezogen werden kann. Mit ansteigender Membran-temperatur wächst dabei das Wasserstoffdiffusionsvermögen der Membran 6. Zudem begünstigt ein höherer Betriebsdruck, d.h. Differenzdruck zwischen Gasdurchtrittsraum 7 und Wasserstoffabzugsraum 8 die selektive Wasserstoffdiffusion. Ein jeweils geeignet hoher Betriebsdruck läßt sich dadurch einstellen, daß eine entsprechende Menge Druckluft und ggf. zusätzlich Wasser über die Zwischeneinspeisungsleitung 5 in die

Verbindungsleitung vom Reformierungsreaktor 1 zum Membranmodul 4 eingespeist wird. Das in den Gasdurchtrittsraum 7 eingeleitete, noch heiße Stoffgemisch erwärmt die anfangs noch kalte Membran 6. Der hohe Wasseranteil des in dieser zweiten Betriebsphase verwendeten Methanol/Wasserdampf-Gemischs begünstigt diese Membranerwärmung dadurch, daß das Wasser als Wärmeträgermedium fungiert, um Wärme vom Verdampfer 2 über den Reformierungsreaktor 1 rasch zum Membranmodul 4 zu transportieren, wodurch gleichzeitig der Verdampfer 2 gekühlt und damit vor Überhitzung geschützt wird.

[0026] Vom Membranmodul 4 gelangt das Stoffgemisch in den Kühler 18, wo im Stoffgemisch ggf. noch enthaltenes Wasser auskondensiert wird, so daß das aus dem Kühler 18 austretende Stoffgemisch höchstens einen Wasseranteil aufweist, der die Funktion der katalytischen Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c nicht beeinträchtigt. Vom Kühler 18 gelangt das Stoffgemisch dann in den ersten Brennerteil 11a, in welchem das im Stoffgemisch enthaltene brennbare Material, wie unreformiertes Methanol und/oder im Membranmodul 4 nicht abgetrennter Wasserstoff, katalytisch verbrannt wird. Der sich dadurch erheizende erste Brennerteil 11a bewirkt eine weitere Erwärmung des mit ihm in Wärmekontakt stehenden Membranmoduls 4. Bei Bedarf kann zusätzlich eine direkte Methanol- und/oder Wasserstoffeinspeisung in diesen Brennerteil 11a analog zu den beiden anderen Brennerteilen 11b, 11c vorgesehen sein.

[0027] In einer an die zweite anschließenden dritten Betriebsphase 23 wird die direkte, zusätzliche Methanol- und/oder Wasserstoffeinspeisung in die betreffenden Brennerteile 11a, 11b, 11c sukzessive mit zunehmender Erhöhung der Temperatur im Verdampfer 2 und im Reformierungsreaktor 1 sowie im Membranmodul 4 reduziert. In einer sich mit der dritten überschneidenden oder an diese anschließenden vierten Betriebsphase 24 wird die Konzentration des in den Verdampfer 2 eindosierten Methanols sukzessive mit steigender Temperatur der Wasserstoffabtrennmembran 6 erhöht. Dabei wird die zudosierte Methanolmenge zu jedem Zeitpunkt so gering gehalten, daß deren Energiegehalt gerade ausreicht, die Energie für die Verdampfung und die endotherme Wasserdampfreformierungsreaktion aufzubringen, ohne daß Überhitzungen in der katalytischen Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c aufgrund zu hoher, nicht reformierter, vom Reaktor 1 über das Membranmodul 4 in die katalytische Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c eingeleiteter Methanolanteile auftreten. Die Methanolkonzentration im zu reformierenden Methanol/Wasserdampf-Gemisch nähert sich dadurch immer mehr derjenigen Konzentration, die im Normalbetrieb bei warmgelaufener Anlage verwendet wird.

[0028] Während des sich über die vier obigen Betriebsphasen erstreckenden Aufheizvorgangs der Anlage werden der Verdampfer 2 und/oder der Reformierungsreaktor 1 vorzugsweise bei einer Temperatur betrieben, die oberhalb der üblichen Betriebstemperatur im späteren Normalbetrieb liegt, um das Warmlaufen der Anlage zu beschleunigen. Dies wird durch entsprechende Erhitzung der zugehörigen Brennerteile 11b, 11c erreicht. Zusätzlich ist vorzugsweise vorgesehen, während dieses Aufheizvorgangs den Systemdruck im Membranmodul 4 in Abhängigkeit vom Taupunkt des Heizgases, d.h. des hindurchgeleiteten Stoffgemischs, durch entsprechende Luft-/Wasserzuführung über die Zwischeneinspeisung 5 und Steuerung des optionalen Druckhalteventils kontinuierlich bis zum Erreichen des Normalbetriebsdruckes, der im späteren Normalbetrieb verwendet wird, zu erhöhen.

[0029] Wenn die Reformierungsanlage zur Bereitstellung von Wasserstoff für ein Brennstoffzellensystem verwendet wird, kann das während des Aufheizvorgangs über die Abgasleitung 14 von der katalytischen Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c abgegebene, heiße Brennerabgas zum Aufheizen eines Brennstoffzellen-Kühlkreislaufs benutzt werden.

[0030] Sobald dann durch die vorstehend beschriebenen Kaltstart-Betriebsphasen die Anlagenkomponenten, insbesondere der Reformierungsreaktor 1, der Verdampfer 2 und das Membranmodul 4, ihren normalen Betriebszustand erreicht haben, äußert sich dies darin, daß die zuvor kontinuierlich steigende Wasserstoffausbeute an der Membran 6 und die Menge an in den Verdampfer 2 eingespeistem Methanol ihre für die normalen Betriebsbedingungen bei warmgelaufener Anlage typischen Werte erreichen, wonach die Anlage anschließend im Normalbetrieb 25 gefahren wird. Dieser ist insbesondere dadurch charakterisiert, daß das Wasser/Methanol-Verhältnis des im Verdampfer 2 verdampften Methanol/Wasserdampf-Gemischs geringer als während der zweiten bis vierten Betriebsphase 22, 23, 24 des Aufheizvorgangs ist und der Differenzdruck an der Membran 6 einen Wert von 10bar oder mehr, typischerweise zwischen etwa 10bar und etwa 40bar, aufweist. Wenn der Verdampfer 2 und/oder der Reaktor 1 während des Aufheizvorgangs auf eine Temperatur über der normalen Betriebstemperatur aufgeheizt wurden, wird die Temperatur dort beim Übergang in den Normalbetrieb wieder auf die normale Betriebstemperatur zurückgenommen, indem die Heizleistung der zugehörigen katalytischen Brennerteile 11b, 11c entsprechend reduziert wird.

[0031] Die Anlage bleibt dann im Normalbetrieb 25, bis das Fahrzeug abgestellt wird. Die Anlage kann dann ebenfalls abgestellt werden (Schritt 26), da sie durch das beschriebene Verfahren zu einem späteren Zeitpunkt auch in kaltem Systemzustand rasch wieder gestartet werden kann, so daß in sehr kurzer Zeit Wasserstoff geliefert werden kann, was besonders für den mobilen Anwendungsfall in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen von großem Vorteil ist. Denn dadurch erübrigt sich ein größerer Wasserstoffzwischenpeicher, ohne daß die Reformierungsanlage bei abgestell-

tem Fahrzeug in betriebsbereit m, erwärmtem Zustand gehalten werden muß.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Verdampfer (2), einem Reformierungsreaktor (1), einem diesem nachgeschalteten Membranmodul (4) zur selektiven Wasserstoffabtrennung und einer katalytischen Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c), bei dem
 - bei warmgelaufener Anlage im Normalbetrieb der Kohlenwasserstoff und Wasser in einem einstellbaren Verhältnis im Verdampfer erhitzt werden, das erhitzte Gemisch dem Reformierungsreaktor zugeführt und der Kohlenwasserstoff dort einer Wasserdampfreformierung unterzogen wird und der dadurch gebildete Wasserstoff im nachgeschalteten Membranmodul bei geeignet hohem Normalbetriebsdruck und geeignet hoher Normalbetriebs-temperatur abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - beim Kaltstart der Anlage ein Aufheizvorgang durchgeführt wird, bei dem in einer ersten Betriebsphase die wenigstens mit dem Reformierungsreaktor (1) und dem Verdampfer (2) über eine jeweilige wärmeleitende Trennwand (16, 17) in Wärmekontakt stehende, katalytische Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c) auf eine Temperatur oberhalb der Wassersiedetemperatur erhitzt wird, indem der Kohlenwasserstoff und/oder Wasserstoff unter Zufuhr eines sauerstoffhaltigen Gases katalytisch verbrannt wird, und in einer anschließenden zweiten Betriebsphase dem Verdampfer Wasser und der Kohlenwasserstoff mit gegenüber dem Normalbetrieb erhöhtem Wasser/Kohlenwasserstoff -Verhältnis zugeführt und das aus dem Reformierungsreaktor austretende Stoffgemisch über das Membranmodul (4) der katalytischen Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c) zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß** in einer an die zweite anschließenden dritten Betriebsphase des Aufheizvorganges die Zufuhr des Kohlenwasserstoffs bzw. des Wasserstoffs in die katalytische Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c) verringert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß** in einer vierten Betriebsphase des Aufheizvorganges

ges der Kohlenwasserstoffanteil an dem im Verdampfer bereiteten Kohlenwasserstoff/Wasserdampf -Gemisch mit steigender Membranmodul-temperatur erhöht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß** während des Aufheizvorganges der Betriebsdruck im Membranmodul mit steigender Taupunkttemperatur des durchgeführten, aufgeheizten Stoffgemischs erhöht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß** das aus dem Reformierungsreaktor (1) austretende, über das Membranmodul (4) geleitete Stoffgemisch wenigstens während der zweiten Betriebsphase vor Eintritt in die katalytische Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c) auf eine zum Auskondensieren von Wasser ausreichende Temperatur heruntergekühlt wird.
6. Verfahren zum Betrieb eines einen Kühlkreislauf aufweisenden Brennstoffzellensystems, bei dem
 - den Brennstoffzellen der von einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs erzeugte Wasserstoff zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - der Wasserstoff für die Brennstoffzellen von einer nach dem Verfahren gemäß einer der Ansprüche 1 bis 5 betriebenen Wasserdampfreformierungsanlage erzeugt und das Verbrennungsabgas von deren katalytischer Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c) zum Aufheizen des Kühlkreislaufs des Brennstoffzellensystems verwendet wird.
7. Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs, insbesondere gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, mit
 - einem Reformierungsreaktor (1),
 - einem dem Reformierungsreaktor vorgeschalteten Verdampfer (2) mit zugehöriger Dosiereinrichtung (3),
 - einem dem Reformierungsreaktor nachgeschalteten Membranmodul (4) und
 - einer katalytischen Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c), **dadurch gekennzeichnet, daß** ein erster Teil (11b) der katalytischen Brenneinrichtung mit dem Reformierungsreaktor (1) und ein zweiter Teil (11c) derselben mit dem Verdampfer (2) über eine jeweilige Trennwand (16, 17) im Wärmekontakt steht.

8. Anlage nach Anspruch 6, weiter
gekennzeichnet durch
einen Kühler (18) zum Auskondensieren von Was-
ser, das in dem aus dem Reformierungsreaktor (1)
austretenden und über das Membranmodul (4) zur
katalytischen Brenneinrichtung (11a, 11b, 11c)
geleiteten Stoffgemisch enthalten ist, wobei der
Kühler zwischen dem Membranmodul und der
katalytischen Brenneinrichtung angeordnet ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

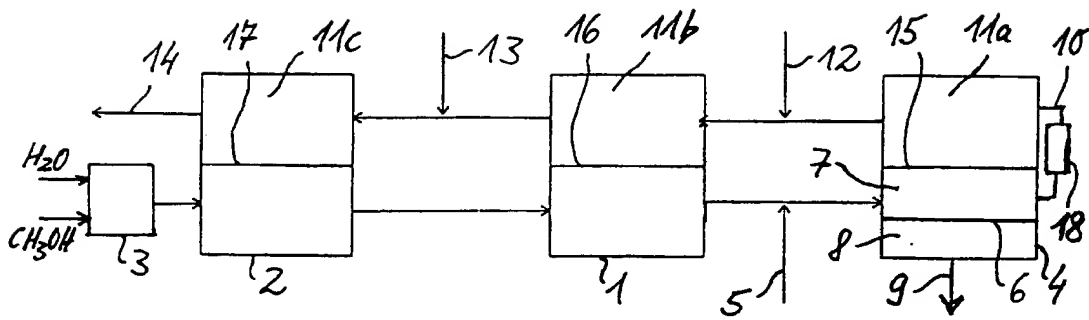


Fig. 1

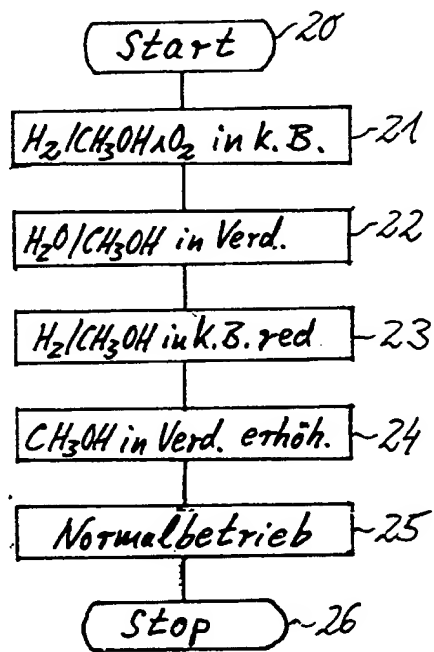
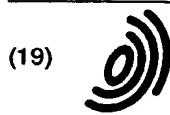


Fig. 2



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 163 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
13.10.1999 Patentblatt 1999/41

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 3/38**, C01B 3/32,
C01B 3/50, H01M 8/06

(43) Veröffentlichungstag A2:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(21) Anmeldenummer: 98121342.4

(22) Anmeldetag: 10.11.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erreichungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.12.1997 DE 19755815

(71) Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH
73230 Kirchheim/Teck-Nabern (DE)

(72) Erfinder:
• **Autenrieth, Rainer**
89155 Erbach (DE)

• **Boneberg, Stefan**
89134 Blaustein (DE)
• **Heil, Dietmar**
88477 Hörenhausen (DE)
• **Poschmann, Thomas**
89073 Ulm (DE)
• **Wieland, Steffen**
70180 Stuttgart (DE)

(74) Vertreter:
Kocher, Klaus-Peter Dipl.-Phys et al
Daimler-Benz Aktiengesellschaft
Intellectual Property Management
FTP-C 106
70546 Stuttgart (DE)

(54) **Verfahren zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffderivats, damit betreibbare Reformierungsanlage und Brennstoffzellen-Betriebsverfahren**

(57) Verfahren zum Betrieb einer Wasserdampfreformierungsanlage und damit betreibbare Reformierungsanlage.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Verdampfer, einem Reformierungsreaktor, einem nachgeschalteten Membranmodul und einer katalytischen Brenneinrichtung.

Bei einer erfindungsgemäßen Anlage steht ein erster Teil der katalytischen Brenneinrichtung mit dem Reformierungsreaktor und ein zweiter Teil derselben mit dem Verdampfer in Wärmekontakt. Verfahrensgemäß wird beim Kaltstart der Anlage ein Aufheizvorgang durchgeführt, bei dem in einer ersten Betriebsphase wenigstens der Verdampfer und der Reformierungsreaktor durch die katalytische Brenneinrichtung aufgeheizt werden und in einer zweiten Betriebsphase im Verdampfer ein Kohlenwasserstoff/Wasserdampf-Gemisch mit gegenüber dem Normalbetrieb erhöhtem Wasser/Kohlenwasserstoff-Verhältnis bereitet und dem Reaktor zugeführt wird, wobei das aus dem Reaktor austretende Stoffgemisch über das Membranmodul der katalytischen Brenneinrichtung zugeführt wird.

Verwendung zum Beispiel zur Wasserdampfreformierung von Methanol zwecks Gewinnung von Wasserstoff für ein brennstoffzellenbetriebenes Kraftfahrzeug.

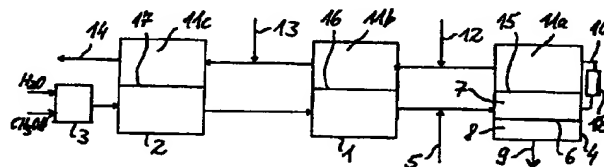


Fig. 1

EP 0 924 163 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 1342

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 2 283 235 A (ROLLS ROYCE & ASS) 3. Mai 1995 (1995-05-03) * das ganze Dokument *	1-8	C01B3/38 C01B3/32 C01B3/50 H01M8/06
D,X	DE 44 23 587 A (DAIMLER BENZ AG) 11. Januar 1996 (1996-01-11) * das ganze Dokument *	1-5	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30. April 1996 (1996-04-30) & JP 07 315801 A (NGK INSULATORS LTD), 5. Dezember 1995 (1995-12-05) * Zusammenfassung *	1-8	
X	& US 5 897 970 A (MANABU ISOMURA, TAKAO SOMA, TOMONORI TAKAHASHI) 27. April 1999 (1999-04-27) * das ganze Dokument *	1-8	
D,A	US 5 248 566 A (KUMAR ROMESH ET AL) 28. September 1993 (1993-09-28) * Anspruch 1; Abbildung 2 * * Spalte 2, Zeile 32 - Spalte 4, Zeile 3 *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	US 5 674 301 A (SAKAI OSAMU ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) * Spalte 2, Zeile 34-44; Anspruch 2 * * Zusammenfassung *	1-5	C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. August 1999	Prüfer Siebel, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 1342

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2283235	A	03-05-1995	KEINE		
DE 4423587	A	11-01-1996	KEINE		
JP 07315801	A	05-12-1995	US	5741474 A	21-04-1998
			US	5897970 A	27-04-1999
US 5248566	A	28-09-1993	KEINE		
US 5674301	A	07-10-1997	JP	8040703 A	13-02-1996

EPO FORM P4461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

